

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Wataru HIRAHATA et al

Attn: Applications

Serial No.: To be assigned

Filed: December 22, 2000

For: CATALYST FOR ADDITION POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING
ADDITION POLYMER WITH THE SAME



CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. H11-370676, filed December 27, 1999; and

Japanese Patent Application No. H11-370664, filed December 27, 1999.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Thomas P. Pavelko
Registration No. 31,689

TPP:mat
Attorney Docket No.: TPP 31359

STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L Street, N.W., Suite 850
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200 or (202) 408-5088
Date: Dec. 22, 2000

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC688 U.S. PTO
09/741889
12/22/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 0 6 7 6 号

出 願 人

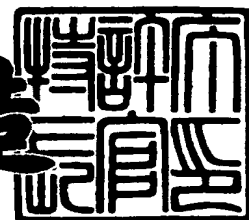
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2 0 0 0 年 1 0 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 6 8 1 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151040

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/52
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 平畠 亘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 関 吉伯

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 付加重合用触媒および付加重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる付加重合用触媒。

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C 1) ~ (C 3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、B はホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

【請求項 2】

有機アルミニウム化合物が、下記 (A 1) ~ (A 4) から選ばれる一種以上のアルミニウム化合物である請求項 1 記載の付加重合用触媒。

(A 1) 一般式 $R_rAl(OR)_oH_pX_q^1$ で表される有機アルミニウム化合物

(A 2) 一般式 M^1AlR_4 で表される有機アルミニウム化合物

(A 3) 一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A 4) 一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_kAlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。r は $0 < r$

≤ 3 を満足する数を表し、 o は $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、 p は $0 \leq p < 3$ を満足する数を表し、 q は $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + p + q = 3$ である。 j は 2 以上の整数を表し、 k は 1 以上の整数を表す。)

【請求項 3】

固体の無機化合物が、元素の周期律表の第 1～3 族および第 6～16 族から選ばれる金属の化合物である請求項 1 または 2 記載の付加重合用触媒。

【請求項 4】

固体の無機化合物が、金属のブレンステッド酸塩である請求項 1 または 2 記載の付加重合用触媒。

【請求項 5】

固体の無機化合物が、ハロゲン化金属化合物である請求項 1 または 2 記載の付加重合用触媒。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法。

【請求項 7】

付加重合体が、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求項 6 記載の付加重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は付加重合用触媒および付加重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルキルアルミニウムにエチレンを接触させることによりポリエチレンが得られることは公知である。例えば、Angew. Chem., 第 64 巻、323 ページ (1952 年)、Makromol. Chem., 第 193 巻、1283 ページ (1992 年) が知られている。

また、アルミニウム錯体を触媒成分とする付加重合に関する報告としては、例

例えば、J. Am. Chem. Soc., 第 119 巻、8125 ページ (1997 年)、J. Am. Chem. Soc., 第 120 巻、8277 ページ (1998 年)、Chem. Commun., 2523 ページ (1998 年)、国際特許出願 WO 98/40421 号公開明細書が知られている。

有機アルミニウム化合物を担体に担持した触媒による付加重合体の製造方法も知られている。例えば、酢酸金属に担持した例としては、特開昭 52-2890 号公報、塩化金属に担持した例としては Polymer Preprints, Japan, 第 46 巻 216 ページ (1997 年)、Polymer Preprints, Japan, 第 46 巻 1215 ページ (1997 年) が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの付加重合用触媒においては、重合活性という観点から必ずしも満足のいくものではなかった。

上記の状況に鑑み、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、高い重合活性を示す付加重合用触媒、および付加重合体を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる付加重合用触媒、および該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法にかかるものである。

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C1) ~ (C3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、B はホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ

基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

以下、本発明について詳しく説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】

(A) 有機アルミニウム化合物

本発明で使用する有機アルミニウム化合物とは、 $Al-C$ 結合を有するアルミニウム化合物であり種々の化合物が使用可能であるが、下記(A1)～(A4)から選ばれる一種以上のアルミニウム化合物が好ましい。

(A1) 一般式 $R_r Al(OR)_o H_p X_q^1$ で表される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 $M^1 AlR_4$ で表される有機アルミニウム化合物

(A3) 一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A4) 一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_k AlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。rは $0 < r \leq 3$ を満足する数を表し、oは $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、pは $0 \leq p < 3$ を満足する数を表し、qは $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + p + q = 3$ である。jは2以上の整数を表し、kは1以上の整数を表す。)

【0006】

有機アルミニウム化合物(A1)としては、次のような化合物などが例示できる。

①一般式 $R_r Al(OR)_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～20、好ましくは1～15、より好ましくは1～8の炭化水素基を表す。rは $0 < r \leq 3$ 、好ましくは1、 $5 \leq r \leq$

3 を満足する数を表す。)

②一般式 $R_r Al X^1_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15、より好ましくは 1 ~ 8 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。r は $0 < r \leq 3$ 、好ましくは $0 < r < 3$ を満足する数を表す。)

③一般式 $R_r Al H_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15、より好ましくは 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。r は $0 < r \leq 3$ 、好ましくは $2 \leq r < 3$ を満足する数を表す。)

④一般式 $R_r Al (OR)_o X^1_q$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15、より好ましくは 1 ~ 8 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。r は $0 < r \leq 3$ を満足する数を表し、o は $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、q は $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + q = 3$ である。)

上記①~④の有機アルミニウム化合物を表す一般式における R として好ましくはそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基であり、 X^1 として好ましくはそれぞれ独立に塩素原子または臭素原子である。

【 0 0 0 7 】

前記①の有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー n - ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリー n - アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリー s e c - ブチルアルミニウム、トリー t e r t - ブチルアルミニウム、トリー 2 - メチルブチルアルミニウム、トリー 3 - メチルブチルアルミニウム、トリー 2 - メチルペンチルアルミニウム、トリー 3 - メチルペンチルアルミニウム、トリー 4 - メチルペンチルアルミニウム、トリー 2 - メチルヘキシルアルミニウム、トリー 3 - メチルヘキシルアルミニウム、トリー 2 - エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウム

ウムなどのトリアリールアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムジメトキシド、イソブチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムジアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキブトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；メチルアルミニウムビス（2，6-ジ-tert-ブチル4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド）などの部分的にアリーロキシ化されたアルキルアルミニウム；前記①の有機アルミニウム化合物を表す一般式における r が 2.5 である平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム等が挙げられる。

【0008】

前記②の有機アルミニウム化合物の具体例としては、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド、ブチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【0009】

前記③の有機アルミニウム化合物の具体例としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0010】

前記④の有機アルミニウム化合物の具体例としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等を挙げられる。

【0011】

前記有機アルミニウム化合物(A2)は一般式 $M^1 AlR_4$ で表される有機アルミニウム化合物である。ここで、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。かかるアルカリ金属原子として好ましくはリチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子であり、特に好ましくはリチウム原子である。有機アルミニウム化合物(A2)として特に好ましくは、 $LiAl(C_2H_5)_4$ または $LiAl(C_7H_{15})_4$ である。

【0012】

一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン(A3)、一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_k AlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン(A4)におけるRの具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。jは2以上の整数であり、kは1以上の整数である。好ましくはRはメチル基またはイソブチル基であり、jは2~40、kは1~40である。

【0013】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が例示できる。

このようにして得られるアルミノキサンは通常(A3)と(A4)との混合物になっていると考えられている。

【0014】

本発明で使用する有機アルミニウム化合物として好ましくは、上記の有機アルミニウム化合物(A1)であり、さらに好ましくは上記の有機アルミニウム化合物①であり、中でもトリアルキルアルミニウムが特に好ましく、最も好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、またはトリ-n-オクチルアルミニウムである。

【0015】

(B) ホウ素化合物

本発明においてホウ素化合物(B)としては、(B1)一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、(B2)一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、(B3)一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物から選ばれる一種以上のホウ素化合物を用いる。

【0016】

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物(B1)において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の複素環基、炭素原子数1~20の置換シリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数2~20の2置換アミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、または炭素原子数1~20の複素環基である。さらに好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ は、それぞれ独立に少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1~20のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ は、それぞれ独立に少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6~20のフッ素化アリール基である。

【0017】

化合物 (B 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

【0018】

一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B 2) において、 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンであり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0019】

一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物における G^+ の具体例としては、無機のカチオンではリチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、銀カチオンなどが、有機金属のカチオンではフェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオンなどが、有機のカチオンではテトラアルキルホスホニウムカチオン、テトラアリールホスホニウムカチオン、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールヨードニウムカチオン、トリアルキルカルベニウムカチオン、トリアリールカルベニウムカチオンなどが挙げられる。 G^+ として好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルカルベニウムカチオンである。 $(B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどが挙げられる。

【0020】

これらの具体的な組み合わせとしては、リチウムテトラキス (3, 5-ビスト

リフルオロメチルフェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、カリウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラブチルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラメチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリメチルスルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

【0021】

また、一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B3) においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の化合物 (B1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0022】

一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物におけるブレンステッド酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0023】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス

(ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、またはN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

【0024】

本発明で使用するホウ素化合物として好ましくは (B 2) または (B 3) であり、特に好ましくはトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、またはN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

【0025】

(C) 固体の無機化合物

本発明で使用する固体の無機化合物は、常温常圧下で固体である無機化合物であり、元素の周期律表の第1～3族および第6～16族から選ばれる金属の化合物が好ましく、金属のブレンステッド酸塩を用いることがより好ましい。

【0026】

かかる金属のブレンステッド酸塩に用いる金属として好ましくは元素の周期律表の第1～3族および第6～16族から選ばれる金属であり、その具体例として

はリチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドニウム、インジウム、銻、アンチモン、セシウム、バリウム、ランタン、タングステン、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、フランシウム、ラジウム、アクチウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテリビウム、ルテチウム、トリウム、プロトアクチウム、ウラン、ネプツニウム等が挙げられ、好ましくはナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルトまたはニッケルである。

【0027】

また前記ブレンステッド酸としては、ふっ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、よう化水素酸等が挙げられる。

【0028】

本発明の固体の無機化合物としてより好ましくは、ハロゲン化金属化合物であり、さらに好ましくは下記一般式(1)で表されるハロゲン化金属である。



(式中、 M^2 は元素の周期律表の第1～3族および第6～16族から選ばれる金属原子を表し、 X^2 はハロゲン原子を表す。mは1以上の数を表し、nは金属原子の原子価数とmとの積を表す。)

【0029】

上記一般式(1)における M^2 は元素の周期律表の第1～3族および第6～16族から選ばれる金属原子を表し、リチウム原子、ベリリウム原子、ナトリウム原子、マグネシウム原子、アルミニウム原子、カリウム原子、カルシウム原子、スカンジウム原子、クロム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子、ニッケル原子、銅原子、亜鉛原子、ガリウム原子、ゲルマニウム原子、ルビジウム原子、ストロンチウム原子、イットリウム原子、モリブデン原子、テクネチウム原子

、ルテニウム原子、ロジウム原子、パラジウム原子、銀原子、カドニウム原子、インジウム原子、銻原子、アンチモン原子、セシウム原子、バリウム原子、ランタン原子、タングステン原子、レニウム原子、オスニウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、水銀原子、タリウム原子、鉛原子、ビスマス原子、ポロニウム原子、フランシウム原子、ラジウム原子、アクチウム原子、セリウム原子、プラセオジウム原子、ネオジウム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユウロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビニウム原子、ジスプロシウム原子、ホルミウム原子、エルビウム原子、ツリウム原子、イットリビウム原子、ルテチウム原子、トリウム原子、プロトアクチウム原子、ウラン原子、ネプツニウム等が挙げられ、好ましくはナトリウム原子、マグネシウム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子である。

【0030】

上記一般式(1)における X^2 はハロゲン原子を表し、具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0031】

上記一般式(1)で表されるハロゲン化金属の具体例としては、フッ化亜鉛(II)、フッ化アルミニウム、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、フッ化イットリウム、フッ化イリジウム(I)、フッ化イリジウム(II)、フッ化イリジウム(III)、フッ化イリジウム(IV)、フッ化イリジウム(V)、フッ化イリジウム(VI)、フッ化インジウム(III)、フッ化ウラン(III)、フッ化ウラン(IV)、フッ化ウラン(V)、フッ化オスミウム(IV)、フッ化オスミウム(V)、フッ化オスミウム(VI)、フッ化カドミウム、フッ化ガドリニウム(III)、フッ化カリウム、フッ化ガリウム(III)、フッ化カルシウム、フッ化金(III)、フッ化銀(I)、フッ化銀(II)、フッ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(IV)、フッ化クロム(V)、フッ化クロム(VI)、フッ化コバルト(II)、フッ化コバルト(III)、フッ化サマリウム(II)、フッ化サマリウム(III)、フッ化水銀(I)、フッ化水銀(II)、フッ化スカンジウム、フッ化スズ(II)、フッ化スズ(IV)、フッ化ストロンチウム、フ

ッ化セシウム、フッ化セリウム (III)、フッ化セリウム (IV)、フッ化タリウム (I)、フッ化タリウム (III)、フッ化タングステン (IV)、フッ化タングステン (V)、フッ化タングステン (VI)、十四フッ化六タンタル、十五フッ化六タンタル、フッ化タンタル (III)、フッ化タンタル (IV)、フッ化タンタル (V)、フッ化ツリウム (III)、フッ化テクニチウム (V)、フッ化テクニチウム (VI)、フッ化鉄 (II)、フッ化鉄 (III)、五フッ化二鉄、フッ化銅 (I)、フッ化銅 (II)、フッ化トリウム (IV)、フッ化ナトリウム、フッ化鉛 (II)、フッ化鉛 (IV)、十一フッ化六ニオブ、フッ化ニオブ (III)、フッ化ニオブ (IV)、フッ化ニオブ (V)、フッ化ニッケル (II)、フッ化ネプツニウム (III)、フッ化ネプツニウム (IV)、フッ化白金 (IV)、フッ化白金 (V)、フッ化白金 (VI)、フッ化パラジウム (II)、フッ化パラジウム (IV)、フッ化バリウム、フッ化ビスマス (III)、フッ化プルトニウム (III)、フッ化ベリリウム、フッ化ホルミウム (III)、フッ化マグネシウム、フッ化マンガン (II)、フッ化マンガン (III)、フッ化マンガン (IV)、フッ化モリブデン (II)、フッ化モリブデン (III)、フッ化モリブデン (IV)、フッ化ユウロピウム (II)、フッ化ユウロピウム (III)、フッ化ランタン、フッ化リチウム、フッ化ルテニウム (II)、フッ化ルテニウム (III)、フッ化ルビジウム、フッ化レニウム (IV)、フッ化レニウム (V)、フッ化レニウム (VI)、フッ化レニウム (VII)、フッ化ロジウム (III)、フッ化ロジウム (IV)、フッ化ロジウム (V)、フッ化ロジウム (VI) 等のフッ化金属；

【0032】

塩化亜鉛 (I)、塩化亜鉛 (II)、塩化アルミニウム、塩化アンチモン (III)、塩化アンチモン (IV)、塩化イットリウム (III)、塩化イリジウム (I)、塩化イリジウム (II)、塩化イリジウム (III)、塩化イリジウム (IV)、塩化インジウム (I)、塩化インジウム (II)、塩化インジウム (III)、塩化ウラン (III)、塩化ウラン (IV)、塩化ウラン (V)、塩化ウラン (VI)、塩化オスミウム (III)、塩化オスミウム (IV)、塩化オスミウム (V)、塩化カドミウム (II)、塩化カリウム、塩化ガリウム (I)、塩化ガリウム (II)、塩化ガリウム (III)、塩化カルシウム、塩化金 (I)、塩化金 (III)、二塩化金、塩

化銀、塩化クロム (II)、塩化クロム (III)、塩化クロム (IV)、塩化コバルト (II)、塩化水銀 (I)、塩化水銀 (II)、塩化スカンジウム、塩化スズ (II)、塩化スズ (IV)、塩化ストロンチウム、塩化セリウム (III)、塩化セリウム (IV)、塩化タリウム (I)、塩化タリウム (III)、二塩化タリウム、三塩化タリウム、塩化タングステン (II)、塩化タングステン (III)、塩化タングステン (IV)、塩化タングステン (V)、塩化タングステン (VI)、十四塩化六タンタル、十五塩化六タンタル、塩化タンタル (III)、塩化タンタル (IV)、塩化タンタル (V)、塩化テクニチウム (IV)、塩化テクニチウム (VI)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、塩化銅 (I)、塩化銅 (II)、塩化トリウム (IV)、塩化ナトリウム、塩化鉛 (II)、塩化鉛 (IV)、十四塩化六ニオブ、十五塩化六ニオブ、八塩化三ニオブ、塩化ニオブ (III)、塩化ニオブ (IV)、塩化ニオブ (V)、塩化ニッケル (II)、塩化ネオジム (II)、塩化ネオジム (III)、塩化ネプツニウム (III)、塩化ネプツニウム (IV)、塩化白金 (II)、塩化白金 (IV)、三塩化白金、塩化パラジウム (II)、塩化ビスマス (III)、塩化プラセオジム (III)、塩化プルトニウム (III)、塩化プルトニウム (IV)、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン (II)、塩化モリブデン (II)、塩化モリブデン (III)、塩化モリブデン (IV)、塩化モリブデン (V)、塩化ユウロピウム (II)、塩化ユウロピウム (III)、塩化ランタン、塩化リチウム、塩化ルテニウム (III)、塩化ルビジウム、塩化レニウム (III)、塩化レニウム (IV)、塩化レニウム (V)、塩化レニウム (VI)、塩化ロジウム (I)、塩化ロジウム (II)、塩化ロジウム (III) 等の塩化金属；

【0033】

臭化亜鉛 (II)、臭化アルミニウム、臭化アンチモン、臭化イットリウム、臭化イリジウム (I)、臭化イリジウム (II)、臭化イリジウム (III)、臭化イリジウム (IV)、臭化インジウム (I)、二臭化インジウム、臭化インジウム (II)、臭化ウラン (III)、臭化ウラン (IV)、臭化ウラン (V)、臭化オスミウム (III)、臭化オスミウム (IV)、臭化カドミウム、臭化カリウム、臭化ガリウム (I)、二臭化ガリウム、臭化ガリウム (III)、臭化カルシウム、臭化金 (I)、臭化金 (III)、臭化銀、臭化クロム (II)、臭化クロム (III)、臭化

コバルト (II)、臭化水銀 (I)、臭化水銀 (II)、臭化スカンジウム、臭化スズ (II)、臭化スズ (IV)、臭化ストロンチウム、臭化セシウム、臭化セリウム (III)、臭化タリウム (I)、臭化タリウム (III)、臭化タングステン (II)、臭化タングステン (III)、臭化タングステン (IV)、臭化タングステン (V)、臭化タングステン (VI)、十四臭化六タンタル、十五臭化六タンタル、臭化タンタル (III)、臭化タンタル (IV)、臭化タンタル (V)、臭化鉄 (II)、臭化鉄 (III)、八臭化三鉄、臭化銅 (I)、臭化銅 (II)、臭化トリウム (IV)、臭化ナトリウム、臭化鉛 (II)、十四臭化六ニオブ、八臭化三ニオブ、臭化ニオブ (III)、臭化ニオブ (IV)、臭化ニオブ (V)、臭化ニッケル (II)、臭化ネプツニウム (III)、臭化ネプツニウム (IV)、臭化白金 (II)、臭化白金 (IV)、三臭化白金、臭化パラジウム (II)、臭化バリウム、臭化ビスマス、臭化プルトニウム (III)、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン (II)、臭化モリブデン (II)、臭化モリブデン (III)、臭化モリブデン (IV)、臭化ユウロピウム (II)、臭化ユウロピウム (III)、臭化ランタン、臭化リチウム、臭化ルテニウム (II)、臭化ルテニウム (III)、臭化ルビジウム、臭化レニウム (III)、臭化レニウム (IV)、臭化レニウム (V)、臭化ロジウム (II)、臭化ロジウム (III) 等の臭化金属；

【0034】

ヨウ化亜鉛 (II)、ヨウ化アルミニウム、四ヨウ化二アンチモン、ヨウ化アンチモン (III)、ヨウ化イットリウム、ヨウ化イリジウム (I)、ヨウ化イリジウム (II)、ヨウ化イリジウム (III)、ヨウ化イリジウム (IV)、ヨウ化インジウム (I)、ヨウ化インジウム (III)、ヨウ化ウラン (III)、ヨウ化ウラン (IV)、ヨウ化オスミウム (I)、ヨウ化オスミウム (II)、ヨウ化オスミウム (III)、ヨウ化カドミウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ガリウム (I)、ヨウ化ガリウム (III)、ヨウ化カルシウム、ヨウ化金 (I)、ヨウ化金 (III)、ヨウ化銀、ヨウ化クロム (II)、ヨウ化クロム (III)、ヨウ化コバルト (I)、ヨウ化コバルト (III)、ヨウ化水銀 (I)、ヨウ化水銀 (II)、ヨウ化スカンジウム、ヨウ化スズ (II)、ヨウ化スズ (IV)、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化セリウム (II)、ヨウ化セリウム (III)、ヨウ化タリウム (I)

、ヨウ化タリウム (III)、ヨウ化タングステン (II)、ヨウ化タングステン (I II)、ヨウ化タングステン (IV)、ヨウ化タングステン (V)、ヨウ化タングステン (VI)、十四ヨウ化六タンタル、十五ヨウ化六タンタル、ヨウ化タンタル (III)、ヨウ化タンタル (IV)、ヨウ化タンタル (V)、ヨウ化鉄 (II)、ヨウ化鉄 (III)、八ヨウ化三鉄、ヨウ化銅 (I)、ヨウ化銅 (II)、ヨウ化トリウム (IV)、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化鉛 (II)、十一ヨウ化六ニオブ、八ヨウ化三ニオブ、ヨウ化ニオブ (III)、ヨウ化ニオブ (V)、ヨウ化ニッケル (II)、ヨウ化ネプツニウム (III)、ヨウ化ネプツニウム (IV)、ヨウ化白金 (II)、ヨウ化白金 (IV)、三ヨウ化白金、ヨウ化パラジウム (II)、ヨウ化バリウム、ヨウ化ビスマス (III)、ヨウ化プルトニウム (III)、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化マンガン (II)、ヨウ化モリブデン (II)、ヨウ化モリブデン (III)、ヨウ化モリブデン (IV)、ヨウ化ユウロピウム (II)、ヨウ化ユウロピウム (III)、ヨウ化ランタン、ヨウ化リチウム、ヨウ化ルテニウム (II)、ヨウ化ルテニウム (III)、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化レニウム (III)、ヨウ化レニウム (IV)、ヨウ化レニウム (V)、ヨウ化ロジウム (II)、ヨウ化ロジウム (III) 等のヨウ化金属を例示することができる。

本発明で使用する固体の無機化合物として特に好ましくは、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン (II)、塩化鉄 (II)、または臭化ニッケル (II) である。

【0035】

本発明の付加重合用触媒の使用に際して有機アルミニウム化合物 (A) の使用量は、重合系内の有機アルミニウム化合物 (A) の濃度を通常 $10^{-6} \sim 10 \text{ mol} / 1$ のごとく広範囲に選ぶ事ができる。好ましくは $10^{-5} \sim 1 \text{ mol} / 1$ の範囲である。

【0036】

ホウ素化合物 (B) の使用量は、有機アルミニウム化合物 (A) とのモル比 $[(A) / (B)]$ が通常 $0.1 \sim 10000$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 5000$ の範囲となるような量で用いられる。

【0037】

固体の無機化合物 (C) の使用量は、重合系内の固体の無機化合物 (C) の濃度を通常 $0.001 \text{ mg/l} \sim 1000 \text{ g/l}$ のごとく広範囲に選ぶ事ができる。好ましくは $0.01 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲である。

【0038】

各成分を重合槽に供給する方法としては、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する。触媒成分 (A)、(B) および (C) は個別に供給してもよいし、予め接触させて供給してもよい。

【0039】

重合温度は、通常 $-80 \sim 300^\circ\text{C}$ までにわたって実施されるが、好ましくは $-40 \sim 280^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 250^\circ\text{C}$ である。

重合圧力は特に制限はないが、工業的かつ経済的であるという点で常圧 ~ 150 気圧程度が好ましい。重合時間は一般的に目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが通常 1 分から 40 時間の範囲を取り得る。

【0040】

重合プロセスは、連続式でもバッチ式でもいずれも可能である。またプロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレンのような炭化水素溶媒を用いるスラリー重合もしくは溶媒重合、無溶媒による液相重合または気相重合もできる。

【0041】

本発明の付加重合体の製造方法は、上述の付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法であり、好ましくは上述の付加重合用触媒を使用して、オレフィン類を単独重合あるいはオレフィン類と他のオレフィン類および／または他の重合性不飽和化合物とを共重合させる付加重合体の製造方法である。

【0042】

本発明において重合に適用できるオレフィン類としては、炭素原子数 $2 \sim 20$ 個からなるオレフィン類、特にエチレン、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィン、炭素原子数 $4 \sim 20$ のジオレフィン類等を用いることができ、同時に 2 種類以上のモノマーを用いることもできる。オレフィン類の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-

オクテン、1-ノネン、1-デセン等の直鎖状オレフィン類、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

【0043】

本発明の付加重合体の製造方法において使用する他の重合性不飽和化合物として好ましくは、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物およびアルケニル芳香族炭化水素から選ばれる化合物が挙げられる。

【0044】

ここでいうアクリル酸エステル化合物の具体例としては、アクリル酸メチルや、そのメチルをエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、tert-ブチルに変更した化合物等を例示することができ、またメタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メタクリル酸メチルや、そのメチルをエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、tert-ブチルに変更した化合物等を例示することができる。

【0045】

ここでいうアルケニル芳香族炭化水素としては、炭素原子数6~25の芳香族炭化水素基を有するアルケニル化合物が好ましい。炭素原子数6~25の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、第3級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基等を挙げることができる。好ましくは、フェニル基、トリル基、キシリル基、第3級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基である。

かかるアルケニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン等のアルケニルベンゼン；p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、p-第3級ブチルスチレン、p-第2級ブチルスチレンなどのアルキルスチレン；1-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン等を例示

することができる。

【0046】

本発明の付加重合用触媒はオレフィン重合用触媒として用いることが好適であり、本発明の付加重合体の製造方法はオレフィン重合体の製造に好適である。本発明の付加重合体の製造方法で製造する共重合体として好ましくはエチレンと α -オレフィンとの共重合体（中でも直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が好ましい）であり、共重合体を構成するモノマーの組み合わせの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、エチレンと1-オクテン等が例示されるが、本発明はこれらの組み合わせに限定されるべきものではない。

【0047】

また、本発明の付加重合体の分子量を調整するために、水素やシラン化合物等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【0048】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが本発明の範囲は実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0049】

(1) 極限粘度（ $[\eta]$: dl/g）

ウベローデ型粘度計を用い、テトラリン中、135℃で測定した。

【0050】

(2) 重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、分子量分布（Mw/Mn）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、下記の条件で測定した。また、検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で評価した。

機種 ミリポアウォーターズ社製 150CV型

カラム Shodex M/S 80

測定温度 145℃、溶媒 オルトジクロロベンゼン、

サンプル濃度 5mg/8ml

【0051】

(3) 融点 (T_m :℃)

パーキンエルマー社製 DSC-VII を用いて、以下の条件で測定した。

昇温: 40℃から150℃ (10℃/分)、5分保持

冷却: 150℃から40℃ (5℃/分)、10分保持

測定: 40℃から160℃ (5℃/分で昇温)

【0052】

(4) コポリマー中のモノマーユニット組成

ブルカー社製 AM400 を用いて、 ^{13}C -NMR を以下の条件で測定し、J. C. Randall, J. Macro. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3) 巻、201ページ (1989年) に掲載されている計算方法により求めた。

溶媒: o-ジクロロベンゼン/重ベンゼン=4/1 (体積比)

濃度: 200mg/3ml

温度: 135℃

【0053】

下記の実施例において重合時に使用した各化合物は以下の通りである。

・トリイソブチルアルミニウム: 東ソー・アクゾ (株) 製市販品、トリイソブチルアルミニウムをトルエンで希釈し1Mの溶液として使用した。

・トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート: 東ソー・アクゾ (株) 製市販品、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートをトルエンで希釈し0.005Mの溶液として使用した。

・塩化マンガン (II) (Aldrich社製市販品、純度99.999%)、塩化鉄 (I) (関東化学 (株) 製市販品、鹿特級)、塩化マグネシウム (純正化学 (株) 製市販品、純度99.99%)、臭化ニッケル (II) (Strem Chemicals社製市販品、純度99%)、塩化ナトリウム (関東化学 (株) 製市販品、鹿特級)、およびヨウ化ナトリウム (Aldrich社製市販品、純度99.999%) は窒素雰囲気

気下にてメノウ製乳鉢を用いて粉碎したものを使用した。

【0054】

〔実施例 1〕

400 ml の掻き混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、精製したトルエン 200 ml を仕込み、オートクレーブ内を 35℃ に調節した。トリイソブチルアルミニウム 1 ml (1 mmol) と塩化マンガン (II) 14 mg を加えた。35℃ で 3 分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1 ml (5 μmol) を加え攪拌した。このときのアルミニウム原子とホウ素原子とのモル比 [A1] / [B] は 200 であった。

1. 0 MPa のエチレンガスをフィードし、40℃ で 60 分重合した。この間、系内の圧力が一定になるようにエチレンガスをフィードし続けた。その後、エタノール 10 ml を圧入することで重合を停止した。未反応エチレンガスをパージし、オートクレーブ内容物を 3 N 塩酸 20 ml が加えられたエタノール 400 ml に投入し、析出した重合体を濾別して 80℃ で約 4 時間乾燥を行った。その結果、7.0 g のポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの極限粘度 ($[\eta]$) は 1.39 dl/g であり、重量平均分子量 (M_w) は 75600、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.0 であった。

【0055】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、塩化マンガン (II) を塩化鉄 (II) 9.5 mg に変更した以外は、実施例 1 と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、2.07 g のポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの重量平均分子量 (M_w) は 75400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.6 であった。

【0056】

〔実施例 3〕

実施例 1 において、塩化マンガン (II) を塩化マグネシウム 11.7 mg に変更した以外は、実施例 1 と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、5.24 g のポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの重量平均分子量 (M_w) は 75800、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.7 であった。

【0057】

[実施例4]

実施例1において、塩化マンガン(II)を臭化ニッケル(II) 16.1mgに変更した以外は、実施例1と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、1.75gのポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの重量平均分子量(M_w)は78500、分子量分布(M_w/M_n)は1.6であった。

【0058】

[実施例5]

実施例1において、塩化マンガン(II)を塩化ナトリウム 11.8mgに変更した以外は、実施例1と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、0.48gのポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの重量平均分子量(M_w)は134000、分子量分布(M_w/M_n)は2.6であった。

【0059】

[実施例6]

実施例1において、塩化マンガン(II)をヨウ化ナトリウム 13.5mgに変更した以外は、実施例1と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、0.63gのポリエチレンが得られた。得られたポリエチレンの重量平均分子量(M_w)は74300、分子量分布(M_w/M_n)は1.6であった。

【0060】

[実施例7]

400mlの掻き混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、精製したトルエン100ml、1-ヘキセン100ml、エチレンガス1.0MPaを仕込み、オートクレーブ内を40℃に調節した。トリイソブチルアルミニウム 1ml (1mmol)と塩化マンガン(II) 27.5mgを加えた。40℃で3分間攪拌後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 3ml (15 μ mol)を加え攪拌した。このときのアルミニウム原子とホウ素原子とのモル比 $[A1]/[B]$ は67であった。1.0MPaのエチレンガスをフィードし、40℃で60分重合した。この間、系内の圧力が一定になるようにエチレンガスをフィードし続けた。その後、エタノール10mlを加

え重合を停止した。未反応エチレンガスをパージし、オートクレーブ内容物を 3 N 塩酸 20 ml が加えられたエタノール 400 ml に投入し、析出した重合体を濾別して 80℃ で約 4 時間乾燥を行った。その結果、1.36 g のコポリマーが得られた。得られたコポリマーの極限粘度 ($[\eta]$) は 1.15 dl/g であり、重量平均分子量 (M_w) は 57400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.7 であった。コポリマー中の 1-ヘキセンユニット組成は 0.11 であった。

【0061】

[比較例 1]

400 ml の掻き混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、精製したトルエン 200 ml を仕込み、オートクレーブ内を 35℃ に調節した。トリイソブチルアルミニウム 1 ml (1 mmol) と塩化マンガン (II) 13 mg を加えた。1.0 MPa のエチレンガスをフィードし、40℃ に 60 分間保持した。その後、エタノール 10 ml を圧入した。未反応エチレンガスをパージし、オートクレーブ内容物を 3 N 塩酸 20 ml が加えられたエタノール 400 ml に投入した。その結果、ポリエチレンは得られなかった。

【0062】

[比較例 2]

400 ml の掻き混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、精製したトルエン 200 ml を仕込み、オートクレーブ内を 35℃ に調節した。塩化マンガン (II) 10 mg とトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1 ml (5 μ mol) を加えた。1.0 MPa のエチレンガスをフィードし、40℃ に 60 分間保持した。その後、エタノール 10 ml を圧入した。未反応エチレンガスをパージし、オートクレーブ内容物を 3 N 塩酸 20 ml が加えられたエタノール 400 ml に投入した。その結果、ポリエチレンは得られなかった。

【0063】

【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、高い重合活性を示す付加重合用触媒、および付加重合体を効率よく製造する方法が提供される。本発明によれば、従来

は高い重合活性を発現させるためには必須であると考えられていた従来型固体触媒成分（チタン原子、ハロゲン原子および電子供与体を必須成分とする固体触媒成分）やメタロセン錯体等の遷移金属化合物を用いることなく、高い重合活性を発現させることができ、またより高分子量のオレフィン重合体を製造できることなどから、本発明の価値は頗る大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い重合活性を示す付加重合用触媒、および付加重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる付加重合用触媒、および該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法。

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C 1) ~ (C 3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、B はホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社